

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift
⑯ DE 37 19 086 C1

⑯ Int. Cl. 4:

C 08 G 77/26

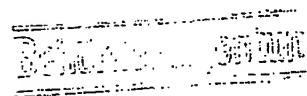
C 08 G 77/40

C 07 F 7/10

A 61 K 7/00

// A61K 7/075,7/08

⑯ Aktenzeichen: P 37 19 086.5-44
⑯ Anmeldetag: 6. 6. 87
⑯ Offenlegungstag: —
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 27. 10. 88



Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen, DE

⑯ Erfinder:

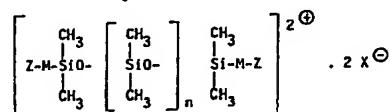
Schaefer, Dietmar, Dr.; Krakenberg, Manfred, 4300 Essen, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

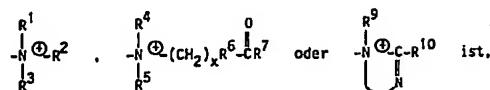
DE-OS 32 36 466
DE-OS 29 48 760
DE-OS 29 12 485
DE-OS 14 93 384
US 41 85 087

⑯ Diquartäre Polysiloxane, deren Herstellung und Verwendung in kosmetischen Zubereitungen

Diquaternäre Siloxane der allgemeinen Formel



wobei
Z der Rest



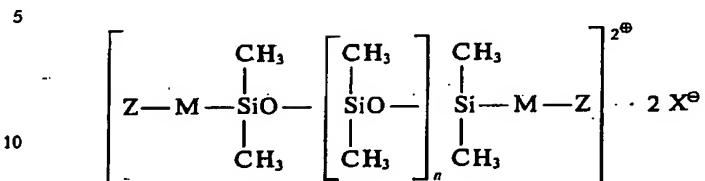
sowie deren Herstellung durch Umsetzung von Epoxidgruppen aufweisenden Siloxanen mit tertiären Aminen in Gegenwart von Säure und deren Verwendung in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere in Zubereitungen zur Pflege der Haare. Die Verbindungen verbessern die Kämmbarkeit der Haare, erhöhen den Glanz und geben der Frisur Halt.

DE 37 19 086 C1

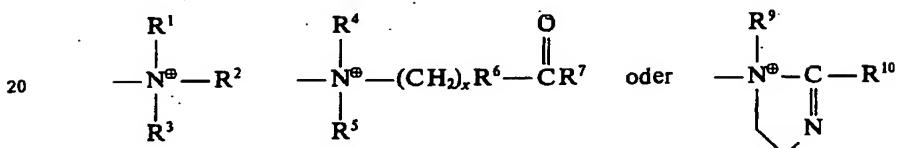
DE 37 19 086 C1

Patentansprüche

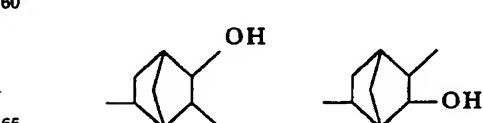
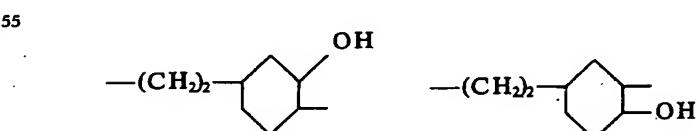
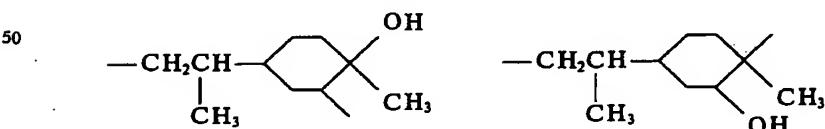
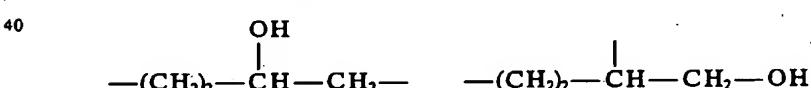
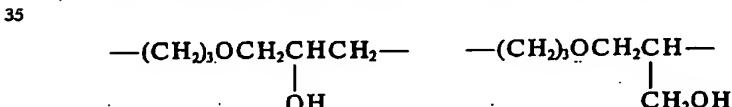
1. Verbindungen der allgemeinen Formel



15 wobei
Z der Rest



25 ist,
R¹, R², R³ = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer der Reste R¹, R², R³ mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist,
R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁰ = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können,
R⁶ = -O- oder -NR⁸-Rest, R⁸ = Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffrest,
x = 2 bis 4,
M = ein zweiwertiger Rest, ausgewählt aus der Gruppe

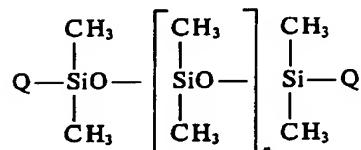


wobei das N-Atom des Restes Z mit dem Rest M über das zur C-OH-Gruppe im Rest M benachbarte Kohlenstoffatom verbunden ist,

n = eine Zahl von 0 bis 200,

X^- = anorganisches oder organisches Anion, das von einer üblichen physiologisch verträglichen Säure HX hervorruft.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel

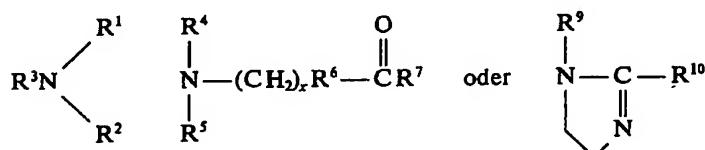


wobei

Q ein einwertiger Rest ist, welcher der Struktur von M in Anspruch 1 entspricht, wobei M anstelle der Verknüpfung mit Z und der Hydroxylgruppe eine Epoxidgruppe aufweist,

n eine Zahl von 0 bis 200 ist,

mit tertiären Aminen der allgemeinen Formel



wobei $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^9, \text{R}^{10}$ und *x* wie in Anspruch 1 definiert sind, in an sich bekannter Weise in solchen Mengenverhältnissen umgesetzt, daß jeder Epoxidgruppe mindestens eine tertiäre Aminogruppe entspricht, und man die Umsetzung in Gegenwart eines Säureäquivalents HX, bezogen auf zu quaternisierendes Stickstoffatom, und bei Temperaturen von 40 bis 120°C durchführt.

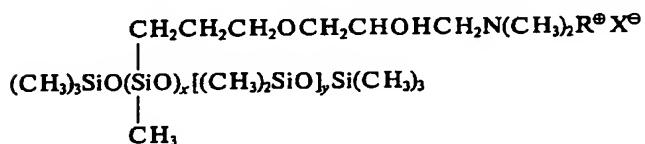
3. Verwendung der Verbindungen des Anspruchs 1 in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere in Zubereitungen zur Pflege der Haare.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue diquartäre Polysiloxane, wobei die quartären Stickstoffatome am Polysiloxanmolekül endständig gebunden sind. Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung dieser Verbindungen sowie deren Verwendung in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere in Zubereitungen zur Pflege der Haare.

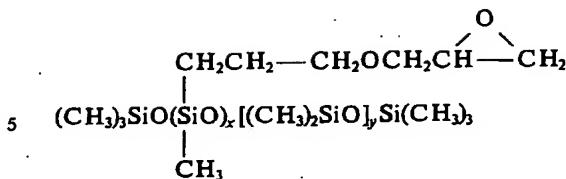
Es ist bekannt, Organopolysiloxane zur Herstellung von Haarpflegemitteln zu verwenden. In "Chemie und Technologie der Silicone" von Walter Noll, Verlag Chemie, 2. Auflage, 1968, Seite 536, heißt es allerdings, daß die Aufgabe, die Frisur unabhängig von Feuchtigkeitseinflüssen zu erhalten, mit normalen Polydimethylsiloxanolen nicht zu lösen sei. Das Silicon müsse vielmehr mit Hilfe von funktionellen Gruppierungen auf dem Haar fixiert werden.

Aus der DE-AS 14 93 384 sind Organosiloxanverbindungen oder -verbindungsgemische der Formel

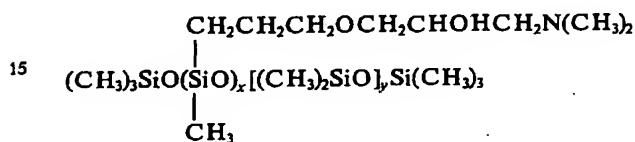


in der R für Wasserstoff oder CH_3 und X für Halogen steht und $x = 1$ bis 10 und $y = 0$ bis 8,5 sind, wobei $y : x$ nicht größer als 8,5 : 1 ist, bekannt.

Diese Organosiloxane mit quartären Stickstoffatomen können dadurch hergestellt werden, daß man eine Epoxyd-siloxan der Formel



10 auf an sich bekannte Weise mit Dimethylamin umsetzt und das erhaltene Dimethylaminoorganosiloxan der Formel



20 in an sich bekannter Weise mit einem Halogenwasserstoff oder mit einem Methylhalogenid in die quartäre Ammoniumverbindung der vorgenannten Formel überführt.

Die vorgenannten Organopolysiloxane mit quartären Stickstoffatomen können entsprechend der US-PS 41 85 087 für Haarpflegemittel verwendet werden. Dort ist ausgeführt, daß zwar einfache wäßrige Haarwaschmittel das Haar von Schmutz befreien und einen Überschuß an Fett entfernen könnten. Bei den meisten Haarwaschmitteln würde jedoch die Entfettung des Haars so gründlich vorgenommen, daß eine Schädigung des Haars zu beobachten sei. Die Haare würden sich nach der Wäsche elektrostatisch aufladen und deshalb schlecht kämmbar sein.

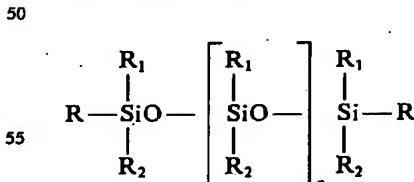
Der Zusatz von Lanolinderivaten, Glykol, Fettsäureestern oder Proteinen verbessere zwar die Handhabbarkeit des Haares nach dem Waschen, beeinträchtigte aber gleichzeitig die Schaumbildung. Die Haare würden etwa klebrig und fühlten sich unnatürlich an.

Die vorbeschriebenen Organopolysiloxane mit quartären Stickstoffatomen sollen nach den Angaben der US-PS 41 85 087 diese Nachteile beseitigen und die Kämmbarkeit der gewaschenen Haare, den Halt der Frisur, den Glanz der Haare verbessern.

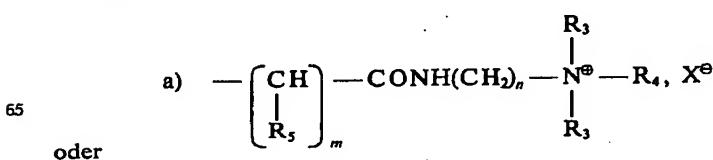
Für die Herstellung der in der DE-AS 14 93 384 beschriebenen Verbindungen geht man von den entsprechenden Methylwasserstoffpolysiloxanen aus. Diese sind im allgemeinen äquilibrierte Gemische, d. h. Siloxangemische, bei denen die Anzahl der Methylwasserstoffsiloxy- und Dimethylsiloxyeinheiten einer statistischen Verteilung entsprechen. Bei Siloxanen mit niedrigem Wert von x sind deshalb stets nicht zu vernachlässigende Anteile an solchen Siloxanen vorhanden, bei denen $x = 0$ ist. Im Verfahrensprodukt ist deshalb ein Anteil an unmodifizierten Siliconölen nicht zu vermeiden. Dieser Anteil trägt jedoch nicht zur Verbesserung der Kämmbarkeit des Haares, der Frisur und des Glanzes des Haares bei.

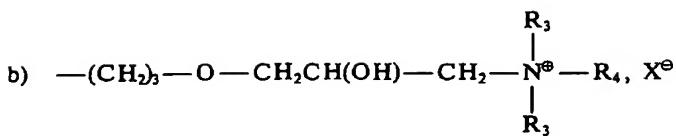
Ein weiterer Nachteil der in der DE-AS 14 93 384 beschriebenen Verbindungen besteht ferner darin, daß die Dimethylsiloxyketten stets durch Methylsiloxygruppen unterbrochen werden, welche seitenständig quartäre Stickstoffatome aufweisen. Der typische Siloxancharakter, der zur Verbesserung der Eigenschaften des Haares erwünscht ist, beruht aber gerade auf der Anwesenheit von Dimethylsiloxyketten. Die Kämmbarkeit und der Glanz des Haares sind deshalb nicht optimal gewährleistet.

Eine ähnliche Lehre ergibt sich aus der EP-PS 00 17 121 (entsprechend DE-OS 29 12 485). Auch hier sind Organopolysiloxane mit quartären Stickstoffatomen in Haarwasch- und Haarbehandlungsmitteln zur Verbesserung der frisiertechnischen Eigenschaft der Haare beschrieben. Die Verbindungen entsprechen dabei der allgemeinen Formel



in der R_1 und R_2 einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest, p die Zahlen 0 bis 50 und R die Reste





5

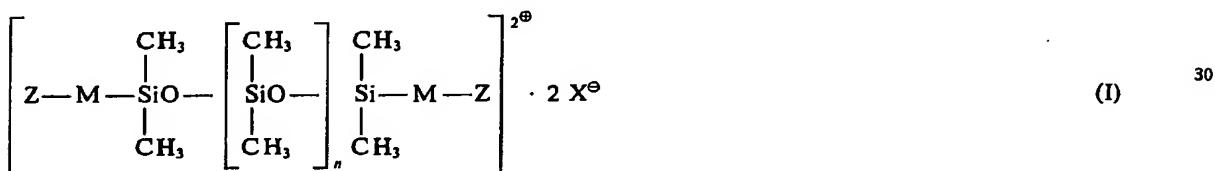
darstellen, wobei R_3 einen Alkyl oder Hydroxy-alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R_4 einen Rest gleich R_3 oder Aryl- CH_2 - oder den Allylrest, R_5 Wasserstoff oder den Methylrest, X^{\ominus} die Anionen $\text{Cl}^{\ominus}, \text{Br}^{\ominus}, \text{J}^{\ominus}, \text{CH}_3\text{SO}_4^{\ominus}$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^{\ominus}$ und m die Zahlen 2 bis 10, n die Zahlen 2 bis 4 bedeuten.

Auch die Verbindungen, welche in der EP-PS 00 17 121 beschrieben sind, können bei ihrer Anwendung in Zubereitungen zur Pflege der Haare noch nicht völlig befriedigen. Beispielsweise ist die Kämmbarkeit von Haaren, welche mit den Verbindungen der EP-PS 00 17 121 behandelt worden sind, noch nicht ausreichend. Dies ist insbesondere dann zu beobachten, wenn das Molekulargewicht dieser Verbindungen bei kleinen Werten von p niedrig ist. Die Verbindungen können dann auch leicht ausgewaschen werden. Hinzu kommt, daß bei einem Abbau dieser Verbindungen, z. B. thermischer Zersetzung, Amine mit niedrigen Alkylresten frei werden, welche einen unangenehmen Geruch haben.

Die in der DE-OS 32 36 466 beschriebenen, quartäre Stickstoffatome aufweisenden Polysiloxane sind reaktive difunktionelle Verbindungen, die bei der Anwendung ausgehärtet (vernetzt) werden. Die Siloxane sind deshalb zur permanenten Ausfristung von Textilien geeignet. Sie sind aber für den Einsatz in der Kosmetik, insbesondere der Haarbehandlung, ungeeignet, da sie nicht ausgewaschen werden können und die Haare verkleben würden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen aufzufinden, welche verbesserte Gebrauchseigenschaften aufweisen und insbesondere die Pflege der Haare verbessern.

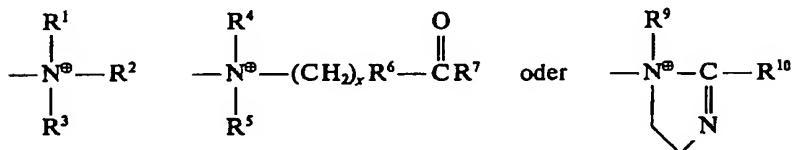
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß dieses gewünschte Eigenschaftsprofil bei neuen Verbindungen der allgemeinen Formel



30

35

wobei
Z der Rest



40

45

ist,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen, können und mindestens einer der Reste $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist.

$\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^{10}$ = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können,

$\text{R}^6 = -\text{O}-$ oder $-\text{NR}^8-$ Rest, $\text{R}^8 =$ Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffrest,

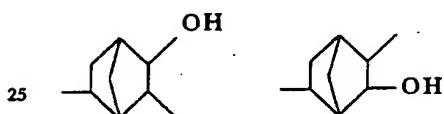
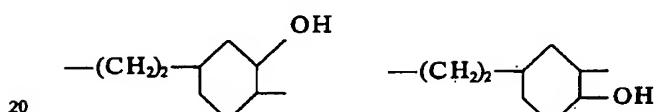
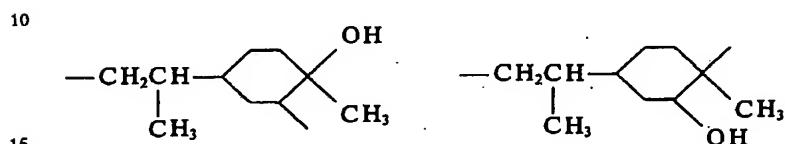
$x = 2$ bis 4,

M = ein zweiwertiger Rest, ausgewählt aus der Gruppe



60

65



wobei das N-Atom des Restes Z mit dem Rest M über das zur C-OH-Gruppe im Rest M benachbarte Kohlenstoffatom verbunden ist.

30 $n =$ eine Zahl von 0 bis 200,
 X^{\ominus} = anorganisches oder organisches Anion, das von einer-üblichen physiologisch verträglichen Säure HX herrührt.

35 Die Reste R¹, R², R³ sowie die Reste R⁴, R⁵, R⁷, R⁹ und R¹⁰ können im Molekül gleich oder verschieden sein. Bevorzugt sind solche Verbindungen, bei denen zwei der Reste R¹, R² und R³ niedere Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind und der verbleibenden dritte Rest ein langkettiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen ist. An langketigen Kohlenwasserstoffresten sind insbesondere die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffreste bevorzugt, welche sich von den natürlich vorkommenden Fettsäuren herleiten.

Liegen die Reste R⁴, R⁵ und R⁷ nebeneinander vor, sind diejenigen Verbindungen bevorzugt, bei denen R⁴ und R⁵ einen niederen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und der Rest R⁷ von einer Fettsäure R⁷'COOH abgeleitet ist, die mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist.

45 Fett säure R-COOH abgeleitet ist, die mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist.
Innerhalb der erfundungsgemäßen Verbindungen können die beiden Reste Z gleiche oder unterschiedliche Bedeutung haben.

Der Index n ist eine Zahl von 0 bis 200. Hat der Index n den Wert von 0, liegt ein Disiloxan mit zwei quartären Endgruppen vor. Bei höheren Werten von n ist es herstellungsbedingt, daß die Verbindungen in Form von Gemischen vorliegen, bei denen n dann als Mittelwert zu verstehen ist.

X⁻ ist ein anorganisches oder organisches Anion, das von einer physiologisch verträglichen Säure herrührt. Beispiele geeigneter Anionen sind Acetationen, Chloridionen, Bromidionen, Hydrogensulfat-, Sulfationen.

Bezeichnet man die quartären Stickstoffgruppen mit A und die Polysiloxanblöcke mit B handelt es sich bei den Guanidin-²-Verbindungen um zentrale Verbindungen der Struktur ABA.

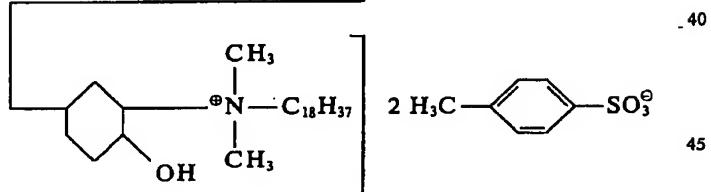
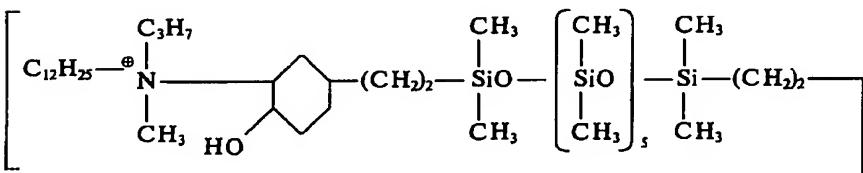
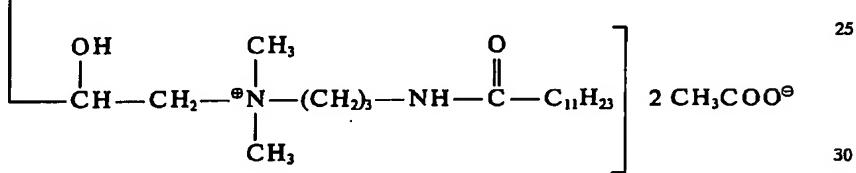
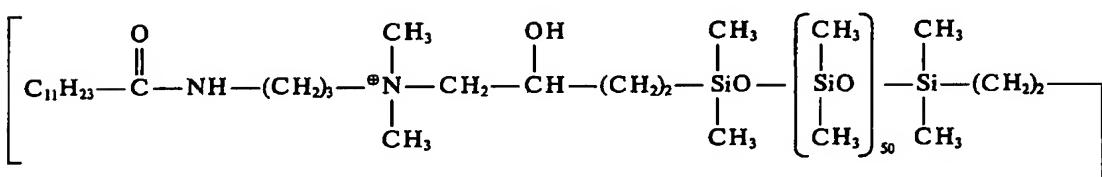
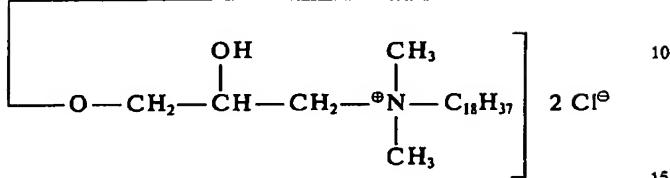
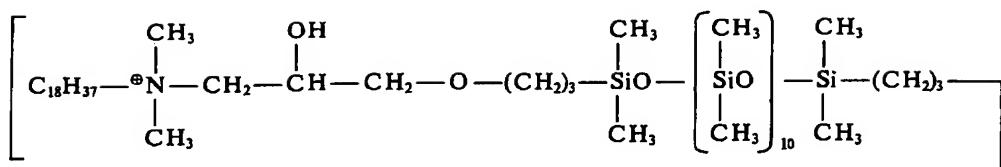
erfindungsgemäßen Verbindungen um polymere Verbindungen der Struktur ABA.
Beispiele erfindungsgemäß erdiquaternäre Siloxane sind

Beispiele erfundungsgemäßer diquartärer Siloxane sind

60

65

PS 37 19 086

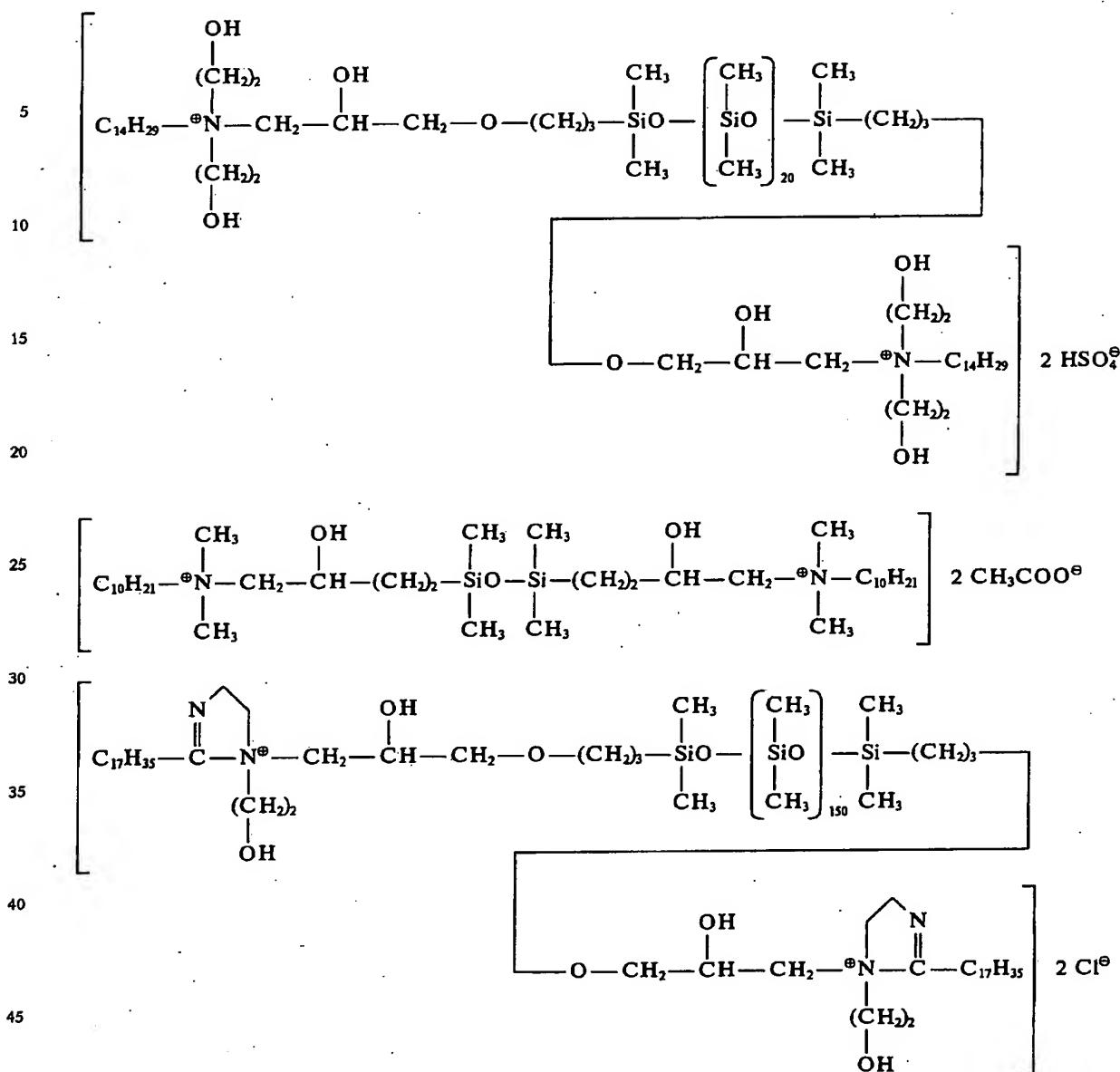


50

55

60

65



50 Die erfindungsgemäßen Produkte sind viskose bis hochviskose, ölige bis pastenartige, farblose bis schwach gelb oder rötlich gefärbte Produkte. Die Löslichkeit der erfindungsgemäßen Polymeren wird durch das Verhältnis der Dimethylsiloxyeinheiten und der Zahl der quartären Ammoniumgruppen und durch das Molekulargewicht der Verbindungen bestimmt.

55 Für die Anwendung in der Kosmetik, speziell in Haarpflegemitteln, sind im allgemeinen Produkte bevorzugt, die in Wasser oder in wassermischbaren Hilfslösungsmitteln, wie ein- oder mehrwertigen Alkoholen, löslich oder dispergierbar sind.

60 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht in der Herstellung der neuen Verbindungen, die in analoger Weise entsprechend dem Stand der Technik erfolgt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel

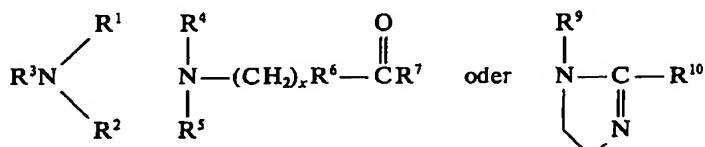


wobei

Q ein einwertiger Rest ist, welcher der Struktur von M in Anspruch 1 entspricht, wobei M anstelle der Verknüpfung mit Z und der Hydroxylgruppe eine Epoxidgruppe aufweist,
n wie oben definiert ist,

5

mit tertiären Aminen der allgemeinen Formel



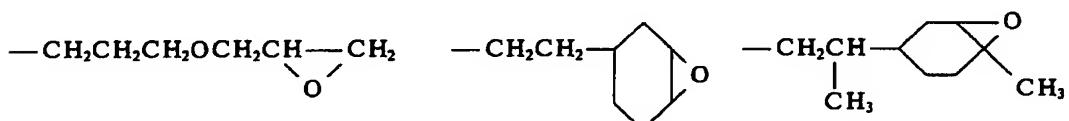
10

15

wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁰ und x wie oben definiert sind, in an sich bekannter Weise in solchen Mengenverhältnissen umgesetzt, daß jeder Epoxidgruppe mindestens eine tertiäre Aminogruppe entspricht, und man die Umsetzung in Gegenwart eines Säureäquivalents HX, bezogen auf zu quaternisierendes Stickstoffatom, und bei Temperaturen von 40 bis 120°C durchführt

20

Bevorzugte Beispiele der Gruppen Q sind die Gruppen



25

30

Die Polysiloxane mit endständigen Epoxidgruppen der Formel II werden mit den vorgenannten tertiären Aminen in an sich bekannter Weise umgesetzt. Die Reaktion wird in Gegenwart eines Säureäquivalents HX, bezogen auf zu quaternisierendes Sticksstoffatom, durchgeführt. Dabei werden solche Mengenverhältnisse eingehalten, daß jeder Gruppe Q der Verbindung II mindestens eine tertiäre Aminogruppe entspricht. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in wäßriger oder wäßrig/alkoholischer Lösung. Zur Beschleunigung der Umsetzung arbeitet man zweckmäßig bei erhöhten Temperaturen, wobei man die maximale Umsetzungstemperatur im allgemeinen durch die Rückflußtemperatur des Lösungsmittels gegeben ist. Bevorzugt ist deshalb eine Umsetzungstemperatur von 40 bis 120°C.

35

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung liegt in der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindung in der Kosmetik, insbesondere, wie eingangs ausgeführt, in der Verwendung der Verbindungen in Zubereitungen zur Pflege der Haare. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen die geforderte Kombination der Eigenschaften, die eingangs aufgezählt worden sind, auf.

40

Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen und die Eigenschaften dieser Verbindungen sind in den folgenden Beispielen näher beschrieben.

45

Beispiel 1

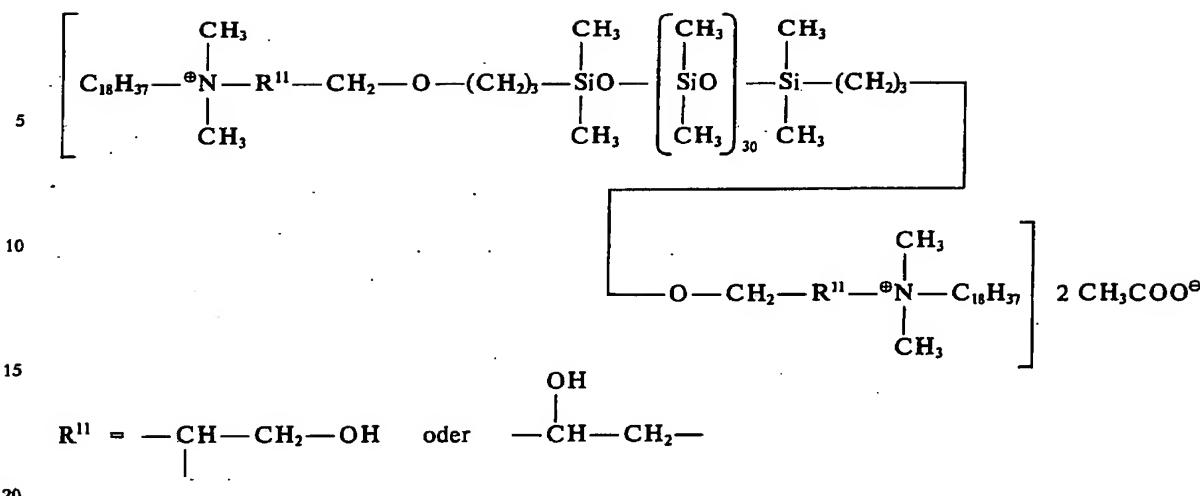
Herstellung eines erfindungsgemäßen diquartären Polysiloxans der allgemeinen Formel

50

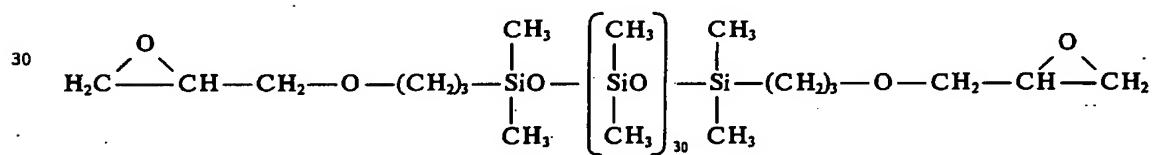
55

60

65



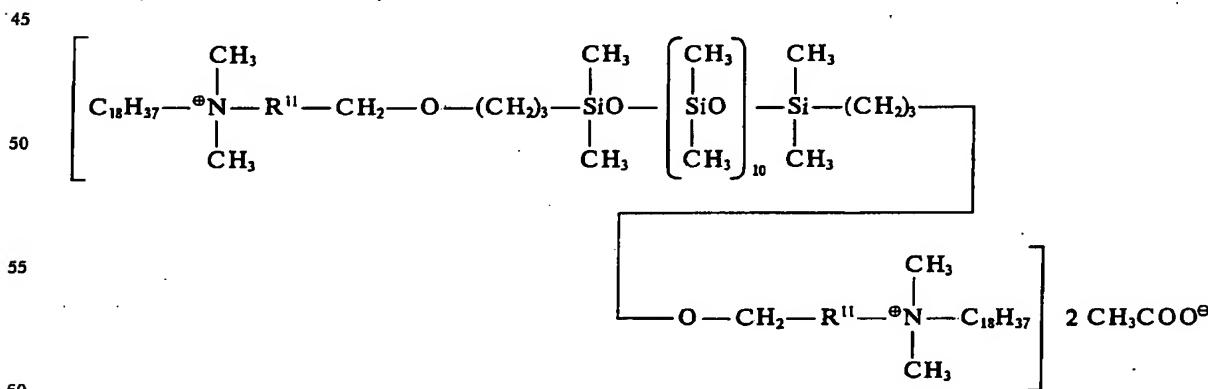
In einem 1-l-Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler, werden 59,4 g (0,2 Mol) Stearyltrimethylamin mit 80 g H₂O vorgelegt und bei 20°C mit 12 g (0,2 Mol) Essigsäure versetzt. Nach 30 Minuten wird auf 540°C erwärmt, anschließend werden 258,2 g (0,1 Mol) eines Epoxysiloxans der allgemeinen Formel



zugetropft. Nach Zugabe von 200 ml Isopropanol wird auf Rückflußtemperatur erwärmt und 6 Stunden gerührt. Das Wasser/Isopropanol-Gemisch wird bei 100°C und 0,2 bar abdestilliert.
Erhalten: 325 g diquartäres Polysiloxan; gelbes bis rötlich gefärbtes Produkt, bei Raumtemperatur hochviskos.
Quartärer Stickstoff gef.: 0,8% theor.: 0,8%.

Beispiel 2

Herstellung eines erfindungsgemäßen diquartären Polysiloxans der allgemeinen Formel



Durchführung wie in Beispiel 1 beschrieben mit einem Epoxysiloxan, dessen Wert von $n = 10$ ist.

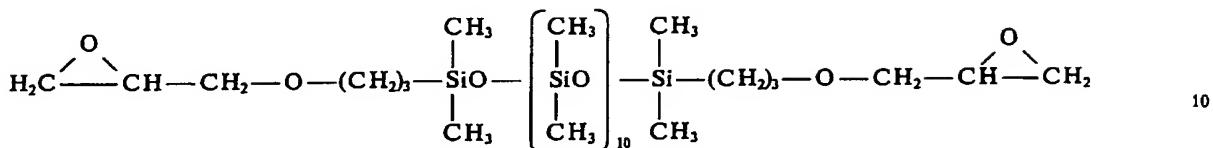
Ansatz:

65	Stearyldimethylamin:	59,4 g (0,2 Mol)
	Essigsäure:	12,0 g (0,2 Mol)
	Epoxysiloxan*):	110,2 g (0,1 Mol)

PS 37 19 086

Wasser: 80 g
Isopropanol: 200 g

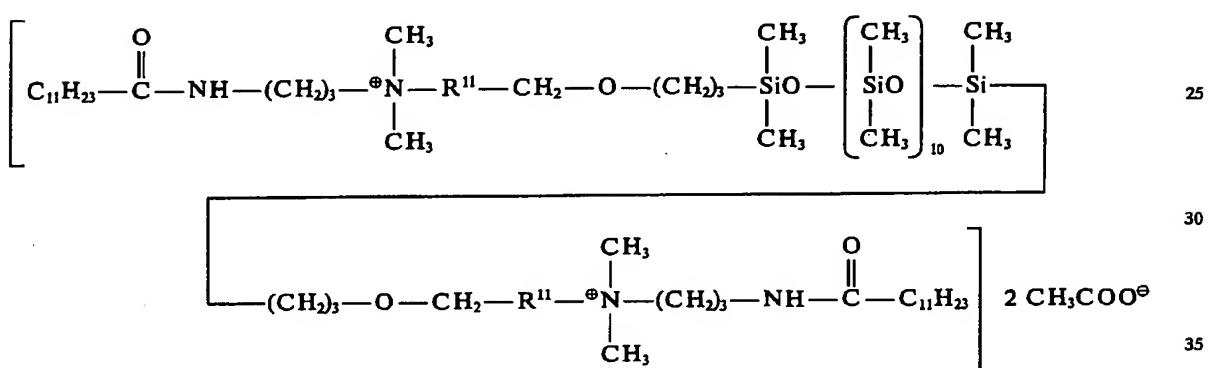
*) Epoxysiloxan der allgemeinen Formel:



Erhalten: 176 g diquartäres Polysiloxan; gelbes bis rötlich gefärbtes Produkt, bei Raumtemperatur hochviskos.
Quartärer Stickstoff gef.: 1,4% theor.: 1,5%.

Beispiel 3

Herstellung eines erfundungsgemäßen diquartären Polysiloxans der allgemeinen Formel



Durchführung wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit Lauryldimethylaminopropylamid anstelle von Stearyldimethylamin und dem Epoxysiloxan mit $n = 10$ aus Beispiel 2.

Ansatz:

Lauryl(dimethylaminopropyl)amid:	56,8 g (0,2 Mol)
Essigsäure:	12,0 g (0,2 Mol)
Epoxydihydronaphthalen aus Beispiel 2:	110,2 g (0,1 Mol)
Wasser:	80 g
Isopropanol:	200 g

Isopropanol: 200 g
Erhalten: 174 g diquartäres Polysiloxan; gelbes bis rötlich gefärbtes Produkt, bei Raumtemperatur hochviskos.
Quartärer Stickstoff gef.: 1,5% theor.: 1,6%.

Beispiel 4

Herstellung und Überprüfung von Haarbehandlungsmitteln unter Verwendung der in den Beispielen 1 bis 3 hergestellten diquartären Polysiloxane (%-Angaben = Gew.-%)

Konditioniershampoos

A	{	Tego®-Betain L 7 ¹⁾ :	2%
		AntiL®141 Liquid ²⁾ :	3%
B	{	Si-Quat aus Beispiel 1:	2%
		1,2-Propylenglykol	4%
C	Natriumlaurylethersulfat:	10%	
D	Wasser:	79%	

Zur Herstellung werden die Bestandteile in der aufgeführten Reihenfolge (A→E) zusammengegeben. Jede Mischung muß vor Zugabe weiterer Komponenten klar gelöst sein.

	Cremespülung I	Cremespülung II
5	A { Teginacid®X ³): 6% Cetylalkohol: 0,5%	Teginacid®X ³): 6% Cetylalkohol: 0,5%
10	B { Si-Quat aus Beispiel 2: 2% Wasser: 91,5%	Si-Quat aus Beispiel 3: 2% Wasser: 91,5%

Zur Herstellung werden A und B zusammengegeben, homogenisiert und unter Rühren abgekühlt.

15 1) Tego®-Betain L 7 = Cocamidopropyl-Betain (1-Alkoyleamino-3-di-methylammonium-propan-3-carboxymethyl-betaín).
 2) Antil®141 Liquid ist ein flüssiges Verdickungsmittel auf der Basis eines nichtionogenen Fettsäurepolyalkylen-glykolesters.
 3) Teginacid®X ist ein O/W-Emulgator auf der Basis einer Mischung von Glycerinmono/distearaten mit Polyglykolfettalkoholethern.

20 In der praktischen Anwendung beim halbseitigen Vergleichstest auf menschlichem Haar ergibt sich gegenüber Shampooformulierungen bzw. Cremespülungen mit quartären Siloxanen aus dem Stand der Technik sowie gegenüber Konditionershampoos und Cremespülungen des Marktes auf Basis rein organischer Quats eine verbesserte Naß- und Trockenkämmbarkeit sowie verbesserter Glanz der behandelten Haare.

25

30

35

40

45

50

55

60

65